Also published as:

] JP4153718 (B2)

RESIST STRIPPING SOLUTION

Patent number:

JP2003316029 (A)

Publication date:

2003-11-06

Inventor(s):

YAMAGUCHI SHIGERU; FUJII GIICHI; YONEDA JUNRO

Applicant(s):

NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification: - international:

G03F7/42; C11D7/22; C11D7/60; H01L21/027; H01L21/304;

G03F7/42; C11D7/22; C11D7/60; H01L21/02; (IPC1-

7): G03F7/42; C11D7/22; C11D7/60; H01L21/027; H01L21/304

- european:

Application number: JP20020120397 20020423 Priority number(s): JP20020120397 20020423

Abstract of JP 2003316029 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist stripping solution excellent in resist and etching polymer removing performance, less liable to corrode a substrate material and excellent also in storage stability.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

JP Patent Appln. Disclosure No. P2003-316029A - 6 November 2003
JP Patent Appln. No. P2002-120397 - 23 April 2002

Applicant: K.K. Nippon Shokubai, Osaka, JP

Title: Resist stripping solution

(Single Claim)

A resist stripping solution containing a water-soluble anionic functional group-containing polymer consisting of a copolymer of a structural unit (I) derived from a C_{3-6} monocarboxylic acid monoethylenic unsaturated monomer (a) and/or monoethylenic unsaturated monomers (b) except the C_{3-6} monocarboxylic acid monoethylenic unsaturated monomer (a).

Detailed description of the present invention

. . .

Embodiment of the present invention

. . .

[0008] Polymerization initiators used in the present invention are not particularly limited but peroxides such as hydrogen peroxide, ... may be used. ...

...preferable organic solvents include N-methyl-2-pyrrolidone, 2-pyrrolidone, 1-ethyl-2-pyrrolidone, 1-propyl-2-pyrrolidone,

1-hydroxyethyl-2-pyrrolidone, 1-hydroxypropyl-2-pyrrolidone, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, ethylene glycol and glycerine. ... As complexing agents, benzotriazole, tolyltriazole, thiouric acid, benzimidazole, ... may be used.

JP 2003-316029 A Ref. 4

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the new resist removing liquid used for removing the residue formed on photoresist or a substrate from a substrate in manufacture of a semiconductor circuit etc. More particularly, this invention relates to the resist removing liquid which was excellent in resist removal nature or the removal nature of etching polymer, and also had little corrosion of the quality of a base sheet, and was excellent also in preservation stability.

[0002]

[Description of the Prior Art]When manufacturing a semiconductor microcircuit, processing using photoresist is usually performed. Namely, diacid-ized silicon and aluminum which serve as material of an insulating layer or a wiring layer as a ground first, Make layers, such as copper, form on a substrate, apply a photoresist layer and a resist pattern is made to form by exposure and development on it, subsequently to a mask this is carried out, etching operation of a ground is performed, and a predetermined circuit pattern is transferred to a foundation layer. **(ing) the method of performing to this using photoresist release liquid conventionally, and a substrate face to oxygen content plasma, although it is necessary to remove the photoresist pattern which became unnecessary after this -resist -- incineration -- there is the method of removing. Many constituents have been proposed as resist removing liquid used for such a purpose. For example, polar solvents which were indicated to U.S. Pat. No. 4617251, and the mixture of alkanolamine are mentioned as an example of representation. However, in such conventional release liquid, when dry etching of the ground was carried out, there was removing thoroughly the etching polymer produced in a pattern side wall etc. or a problem that it could not do. moreover -- **(ing) a substrate face to oxygen content plasma -- resist -- incineration -- the metallic-oxide residue after etching which adhered to the hole wall also in the method (the dry etching method) of removing. incineration -- it had problems, like next resist polymer remains, and the affix had become a problem when it became micro processing especially with narrow line width. [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There is this invention in solving the above—mentioned conventional problem, and reconciling the removal nature of edging polymer, and the corrosion prevention nature of a substrate in addition to the removal nature of resist, and providing stable release liquid with few performance changes during preservation and use.

[0004]

[Means for Solving the Problem]As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned conventional problem should be solved, artificers Structural unit (I) and/of monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) origin of the carbon number 3–6. Or resist removing liquid containing a water-soluble anionic functional group content polymer containing a copolymer of mono- ethylenic unsaturated monomers (b) other than a monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) of the carbon numbers 3–6, It finds out that in addition to the removal nature of resist of a high level the removal nature of edging polymer and the corrosion prevention nature of a substrate are reconciled, and stable release liquid with few performance changes can be provided during preservation and use, and came to complete this invention. This invention Namely, structural unit (I) and/of monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) origin of the carbon numbers 3–6. Or resist removing liquid containing a water-soluble anionic functional group content polymer containing a copolymer of monoethylenic unsaturated monomers (b) other than a monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) of the carbon numbers 3–6 is provided.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Structural unit (I) and/of the monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) origin of the carbon numbers 3-6 which are used by this invention. Or the water—soluble anionic functional group content polymer containing the copolymer of mono— ethylenic unsaturated monomers (b) other than the monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) of the carbon numbers 3-6, Although there is no restriction in particular, it is preferred that it is [or more 500] 10 million or less, 50,000 or less [1000 or more] are more preferred, 20,000 or less [2500 or more] are the purpose of improvement in the removal nature of resist, and, as for a molecular weight, they are the most preferred. Although the polymer containing structural unit (I) of the monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) origin of the carbon numbers 3-6 can be used for the water—soluble anionic functional group content polymer used by this invention, Specifically, Structural unit (II)s 1-99 of the mono— ethylenic unsaturated monomer (b) origin of those other than the monomonocarboxylate ethylenic

unsaturated monomer (a) of structural unit (I)99 – 1-mol % and the carbon numbers 3–6 of the monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) origin of the carbon numbers 3–6. The polymer which consists of mol% (however, the total quantity of (I) and (II) is 100-mol%.) is mentioned as a desirable example for the purpose of the removal nature of resist, More preferably Mono- ethylenic unsaturated monomers other than the monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) of structural unit (I)95 – 10-mol % and the carbon numbers 3–6 of the monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) origin of the carbon numbers 3–6. (b) It consists of 5–90 mol of structural unit (II)s% of the origin. Still more preferably, The monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer of the carbon numbers 3–6. (a) It is a polymer which consists of structural unit (II)of mono- ethylenic unsaturated monomer (b) origin of those other than monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) of structural unit (I)90 – 20mol% of origin, and carbon numbers 3–6 10 – 80-mol%. (The total quantity of (I) and (II) is 100-mol%.). Structural unit (I) of the monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) origin of the above-mentioned carbon numbers 3–6, It is a structural unit of acrylic acid (salt), methacrylic acid (salt), and crotonic acid (salt) origin, is a constitutional unit of acrylic acid (salt) and methacrylic acid (salt) origin preferably, and is a constitutional unit of acrylic acid (salt) origin more preferably, these monomers — one sort — or two or more sorts may also be included.

[0006]Acrylic acid (salt) is acrylic acid and/or acrylate. although limitation in particular is not carried out as acrylate — acrylic acid alkali-metal-salt; acrylic acid ammonium; acrylic acid organic amine salt, such as sodium acrylate and acrylic acid potassium, etc. — one sort — or two or more sorts may be included.

[0007]As for structural unit (II) of the mono- ethylenic unsaturated monomer (b) origin of those other than the monomonocarboxylate ethylenic unsaturated monomer (a) of the carbon numbers 3-6, it is preferred to use what is indicated below. For example, an unsaturated-dicarboxylic-acid system monomer and unsaturation polyvalentcarboxylic-acid system unsaturated monomers, such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, and aconitic acid; (meta) Acrylamide, Amide system monomers, such as t-butyl(meta) acrylamide; (meta) Acrylic ester, Hydrophobic monomers, such as styrene, 2-methylstyrene, and vinyl acetate; Vinylsulfonic acid, Allylsulfonic acid, metallyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, 3-allyloxy 2-hydroxypropanesulfonic acid, sulfoethyl (meta) acrylate, Sulfopropyl (meta) acrylate, 2-hydroxysulfopropyl (meta) acrylate, Unsaturation sulfonic acid monomers, such as sulfoethyl maleimide; The above-mentioned unsaturated-dicarboxylicacid system monomer, The above-mentioned unsaturation polyvalent-carboxylic-acid system monomer or the above-mentioned unsaturation sulfonic acid system monomer, The neutralized substance;2-hydroxy ethyl (meta) acrylate which carries out portion neutralization or full neutralization by univalent metal, divalent metal, ammonia, organic amine, etc., 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, alpha-hydroxyacrylic acid, Hydroxyl group content unsaturated monomers, such as vinyl alcohol; Cationic monomers, such as dimethylaminoethyl (meta) acrylate, (Meta) Phosphorus-containing monomers, such as nitryl monomers, such as acrylonitrile, and acrylamide (meta) methanephosphonic acid, Alkyl vinyl ether, such as the methyl vinyl ether and ethyl vinyl ether, vinyl pyrrolidone and (meta) the ethylene oxide addition of allyl alcohol, the ethylene oxide addition of isopre Nord, etc. can be mentioned. Only one sort may be used for these monomers and they may use two or more sorts together. Although the watersoluble anionic functional group content polymer of this invention is preferably used considering a water independent as a solvent, it may add a hydrophilic organic solvent suitably in water if needed. Especially as the above-mentioned hydrophilic organic solvent, although not limited, for example Methanol, ether, such as ketone; 1,4-dioxane, such as amide; acetone, such as lower alcohol; dimethylformamides, such as ethanol and 2-propanol, etc. are mentioned -one sort out of these -- or two or more sorts can be used, choosing suitably. The addition rate of a hydrophilic organic solvent is 1 or less % of the weight most preferably 5 or less % of the weight still more preferably 10 or less % of the weight still preferably more preferably [20 or less % of the weight] to the mixed solvent whole quantity with water. When this rate exceeds 20 % of the weight, there is a possibility that this polymer may dissociate and/or precipitate. Carboxyl-group-containing-ethylene nature monomers, such as acrylic acid to polyalkylene glycol and maleic acid, can be used for the water-soluble anionic functional group content polymer of this invention, and it is preferred for the purpose of improvement in the removal nature of edging polymer. It is the purpose of improving the removal nature of resist, one or more has the preferred acid value of a polymer, as for the water-soluble anionic official group content polymer of this invention, three or more are more preferred, and five or more are still more preferred. Acid value here is expressed with the milliequivalent of the anionic functional group of per polymer 1g. [0008]A peroxide etc. can be used although the polymerization initiator in particular of this invention is not limited, For example, hydrogen peroxide; Persulfate; 2, such as sodium persulfate, ammonium persulfate, and potassium persulfate, and 2'-azobis (2-aminodipropane) 2 hydrochloride, 4,4'-azobis (4-cyano Valerin acid), azobis isobutylnitril, Azo compounds, such as 2,2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); Benzoyl peroxide, Organic peroxide, such as lauroyl peroxide, peracetic acid, persuccinic acid, a di-t-butyl PAO side, t-butylhydronalium PAO side, and cumene hydronalium peroxide, etc. are mentioned. It may be only these one kind or two or more kinds may be included. The addition of the water-soluble anionic functional group content polymer added to the release liquid for resist of this invention is conversion of a solid versus a solid, 0.05 % of the weight - 70 % of the weight are preferred, 0.1 % of the weight - 30 % of the weight are more preferred, and 0.5 % of the weight - 10 % of the weight are more preferred. The resist removing liquid of this invention is the purpose of improvement in the removal nature of resist, and it is preferred to contain organic amine. As desirable organic amine, monoethanolamine, 3-amino-1-propanol, 4amino-1-butanol, 1,2-diaminoethane, 1, 3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1-amino-2-mercaptoethane, 1amino-3-mercaptopropane, 1-amino-4 mercaptobutane, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, etc. can be mentioned. It is preferred for the purpose of improvement in the removal nature

of etching polymer to blend a hydroxyl compound. As a hydroxyl compound, 2-hydroxy-3-naphthoic acid, 2-hydroxy-1-naphthoic acid, 1-hydroxy-2-naphthoic acid, etc. can be mentioned. As an example with improvement the invention in this application is containing an organic solvent, and possible for it in the removal nature of etching polymer, and a preferred organic solvent, N-methyl-2-pyrrolidone, 2-pyrrolidone, a 1-ethyl-2-pyrrolidone, A 1-propyl-2-pyrrolidone, a 1-HIIDOROKISHI ethyl-2-pyrrolidone, a 1-hydroxypropyl 2-pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, ethylene glycol, glycerin, etc. are mentioned. Resist removing nature can also be improved by blending a complexing agent. As this complexing agent, benzotriazol, tollyltriazole, thiourea, Benzimidazole benzo FUROKISAN, 2,1,3-benzo thiadiazole, Heterocyclic compounds, such as 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptobenzo thiadiazole, 2-mercaptobenzooxazol, and 7-hydroxy-5-methyl-1,3,4-TORIAZAINDAZORIN and melamine, can be used. Salicylaldoxime, o-phenylenediamine, m-phenylenediamine, catechol, o-aminophenol, etc. can also be used. When resist removing liquid is made into 100 copies, content of these complexing agents can be made into 0.001-2 copies, and it is preferred to consider it as 0.02-0.5 copy especially 0.01-1 copy.

[Example]Although an example is given and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to these examples. "% of the weight" is shown"%."

[0010]— 1800 copies of pure water was taught to the reactor made from SUS316L provided with the synthetic example 1—thermometer, the agitator, and the reflux condenser, and temperature up was carried out to it to boiling temperature (100 **) under stirring. Subsequently, 370 copies of 540 or 15% of acrylic acid aqueous solution ammonium persulfate solution, 80 copies of 35% hydrogen—peroxide—solution solutions, and 600 copies of pure water were dropped from the respectively separate dropping nozzle 80% into the polymerization reaction system of a boiling state under stirring. Each drop time was made into 180 minutes. After the end of dropping, reaction mixture was held to the boiling state over 30 more minutes, and the polymerization was completed. The weight average molecular weight of the obtained water—soluble polymer is 4800.

Molecular weight distribution was 2.3.

Moisture was distilled out of the obtained water-soluble polymer, using an evaporator as a concentration step, and the water-soluble anionic functional group content polymer (1) of 35% of solid content was obtained. Weight average molecular weight and molecular weight distribution were measured with gel permeation chromatography. G-3000PWXL by TOSOH CORP. (trade name) was used for the column. As a mobile phase, the solution which added pure water to the phosphoric acid hydrogen disodium 12 hydrate 34.5g and the phosphoric acid 2 hydrogen sodium 2 hydrate 46.2g to make 5000 g and which was filtered with a 0.45-micrometer membrane filter after that was used. [0011]- 250 copies of pure water was taught to the reactor made from SUS316L provided with the synthetic example 2-thermometer, the agitator, and the reflux condenser, and temperature up was carried out to it to boiling temperature (100 **) under stirring. Subsequently, they are 540 copies of 80% acrylic acid aqueous solutions, and 25 mol of isopre Nord EO addition in the polymerization reaction system of the bottom of stirring, and a boiling state. 100 copies, 640 copies of 15% sodium persulfate solution, and 80 copies of 35% hydrogen-peroxide-solution solutions were dropped from the respectively separate dropping nozzle. Each drop time was made into 180 minutes. After the end of dropping, reaction mixture was held to the boiling state over 30 more minutes, the polymerization was completed, and the water-soluble anionic functional group content polymer (2) of 35% of solid content was obtained. The weight average molecular weight of the obtained water-soluble polymer is 5000. Molecular weight distribution was 2.5.

It analyzed like the synthetic example 1.

[0012] 1800 copies of pure water was taught to the glass reactors provided with the synthetic example 3—thermometer, the agitator, and the reflux condenser, and temperature up was carried out to them to boiling temperature (100 **) under stirring. Under stirring, in the polymerization reaction system of a boiling state Subsequently, 540 copies of 80% acrylic acid aqueous solutions, Maleic anhydride 100 copies, 25 mol of isopre Nord EO addition 100 copies, 320 copies of 15% ammonium persulfate solution, 80 copies of 35% hydrogen-peroxide-solution solutions, and 600 copies of pure water were dropped from the respectively separate dropping nozzle. Each drop time was made into 180 minutes. After the end of dropping, reaction mixture was held to the boiling state over 30 more minutes, the polymerization was completed, and the water-soluble anionic functional group content polymer (3) was obtained. The weight average molecular weight of the obtained water-soluble anionic functional group content polymer (3) is 4300.

Molecular weight distribution was 2.3.

[0013]- Polyethylene-glycol 200 weight section of the average molecular weight 1000 and maleic acid 44 weight section were taught, under the nitrogen air current, melting was heated and carried out to the glass reactors provided with the synthetic example 4-thermometer, the agitator, the nitrogen introducing pipe, and the reflux condenser, and temperature up was carried out to them to 145 ** under churning. Next, keeping temperature at 145-147 **, acrylic acid 100 weight section and di-t-butyl peroxide 5.5 weight section were independently dropped continuously over 1 hour, and churning was continued for 20 minutes after that. The thrown-in sodium hydroxide solution (10% solution) of the amount of full neutralization of acrylic acid and maleic acid was added after cooling, it heated at flowing-back-under churning temperature for 1 hour, and the water-soluble anionic functional group content polymer (4) was obtained.

[0014]- Mono- methoxy polyethylene-glycol 200 weight section of the average molecular weight 5000 and maleic acid 22 weight section were taught, under the nitrogen air current, melting was heated and carried out to the same

reactor as the example 4 of synthetic example 5-composition, and temperature up was carried out to it to 130 ** under churning. Next, keeping temperature at 130-132 **, acrylic acid 100 weight section and di-t-butyl peroxide 5 weight section were independently dropped continuously over 1 hour, and churning was continued after that for 80 minutes. The thrown-in sodium hydroxide solution (10% solution) of the amount of full neutralization of acrylic acid and maleic acid was added after cooling, it heated at flowing-back-under churning temperature for 1 hour, and the water-soluble anionic functional group content polymer (5) was obtained.

[0015]- Phenoxypolyethylene-glycol 200 weight section of the average molecular weight 1000 and maleic acid 22 weight section were taught, under the nitrogen air current, melting was heated and carried out to the same reactor as the example 4 of synthetic example 6-composition, and temperature up was carried out to it to 145 ** under churning. Next, keeping temperature at 145-147 **, acrylic acid 50 weight section and di-t-butyl peroxide 2.5 weight section were independently dropped continuously over 1 hour, and churning was continued for 20 minutes after that. The thrown-in sodium hydroxide solution (10% solution) of the amount of full neutralization of acrylic acid and maleic acid was added after cooling, it heated at flowing-back-under churning temperature for 1 hour, and the water-soluble anionic functional group content polymer (6) was obtained.

[0016](Example 1) The sputtering system was used and the coat of the aluminum-Si-Cu alloy was made to form on a silicon wafer. By a thickness of 1 micrometer, apply the positive type photoresist of the Fuji hunt electronics technology company, and FH-6400 on this, and by the usual method. The aluminum-Si-Cu coat of the substrate was etched into the mask for the resist image of the line and space pattern with the reactant etching device using the reduced-projection-exposure device. subsequently -- until 80% of which the thickness burns the resist film which became unnecessary with the resist-ashing device using oxygen plasma is removed — incineration — it removed. Next, each release liquid (****** 1-6 given in table-1) which becomes this invention was warmed at 40 ** - 80 **, and the strip of the resist film which immersed this wafer and remained into it was carried out. The wafer surface was observed with the scanning electron microscope with the pure water flowing down, and the existence (resist removal nature) of the resist remainder and an aluminum-Si-Cu pattern recorded the grade (corroding degree of a ground) which became thin in response to corrosion. It investigated by resist when the preservation stability of liquid is saved in a well-closed container for one month at a room temperature, and etching polymer removal performance change. In the release liquid sample which furthermore heated the corrosiveness over Ti at 70 **, the substrate which has a Ti layer was immersed in the 1st layer for 20 minutes, and it investigated by observing change of the increase of stock of the Ti content in the sample after processing, and a surface corroded condition. Measurement of the Ti content carried out observation of atomic absorption and a surface state by SEM (scanning transmission electron microscope). A valuation basis is shown below. Resist removal nature has O in the case where resist exfoliates thoroughly, has O and the exfoliation remainder in the case where there is the resist removing remainder slightly, and made x the case where ** and resist were not removed at all in the case where there is a problem practically. Residue removal nature made x the case where ** and residue were not removed at all in the case where there are O and residue about the case where there are O and residue slightly about those without residue, and there is a problem practically. The corroding degree of a ground has O and corrosion in the case where there are O and corrosion slightly about those without corrosion, and made x the case where there were ** and severe corrosion about the case where there is a problem practically. The preservation stability of liquid made x the case where there were ** and severe corrosion about the case where O, removal nature, or corrosion deteriorates slightly the case where change is not observed in the performance at all. The corrosiveness over Ti is before and after immersion, there is no difference in Ti content in a sample, and Ti elution is not accepted, Ti content in ** and a sample increased greatly the case where Ti content in O and a sample increased the case where corrosion is not seen in a substrate face, and there was Ti elution, and the trace of corrosion was seen in a substrate face, and many [Ti elution / and] cases where the trace of corrosion was remarkable were made into x on the surface. A result is shown in table-1.

[0017] [Table 1]

	剥離液組成	(重量%)				評価結果					
試 料 No	水溶性7-3 2性官能基 含有重合 体	有機プミン	水	とと ロキシ化合物	有機溶剤	レジ スト除 去性	エッチンク* ポリマー除 去性 70℃	除去可能な下 限温度	下地基 板の腐 食程度	保存安定性	Tiの 腐食程度
1	(1) 5	MEA 5 PA 5	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 🛇	0	35	0	0	0
2	(2) 5	MEA 5 TETA 5	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 0	0	35	0	0	0
3	(3) 5	PA 10	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 🔘	0	87	0	0	0
4	(4) 5	MEA 10	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 0	0	33	0	0	0
5	(5) 5	MEA 10	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 0	0	35	0	0	0
6	(6) 5	MIEA 10	DIW 20	HNA 1	NMP 6	0 0	0	85	0	0	0

MEA : モノエタノールアミン

PA : 3-アミノ-1-プロパノールアミン

TETA : トリエチレンテトラミン

DIW : 脱イオン水

HNA : 2 - th ロシー 3 - ナフトエ酸 NMP : N-メチル-2-ピロリドン [0018](Comparative example) It examined completely like Example 1 except having used the release liquid of the statement for Table 2. The result was indicated to Table 2. [0019]

[Table 2]

試	剥離液組成(重量%) 水溶性アニオ 有機アミン 水 トドロキシイヒ 左i					評価結果							
#I No	〉性官能基 合有重合 体	17 08/ 4/	*	とト・ロキシ化 合物	有機溶剤	レジ・ス 去性	ト除 エッチンク* 本* リマ-除 去性	除去可能な下限温度	下地基 板の腐 食程度	保存安定性	Tiの 腐食程度		
1	なし	MEA 5 PA 5	DIW 25	HNA 5	NMP 60) 0	0	43	0	Δ	Δ		
2	なし	MEA 5 TETA 5	DIW 25	HNA 5	NMP 60	0	0	45	0	Δ	Δ		

MEA :モノエタノールアミン

PA : 3-アミノ-1-プロパノールアミン

TETA : トリエチレンテトラミン

DIW : 脱イオン水

HNA : 2 - ヒドロキシ- 3 - ナフトエ酸 NMP : N-メチル- 2 - ピロリドン

[0020]

[Effect of the Invention]In addition to the removal nature of the resist of a high level, the resist removing liquid of this invention reconciled the removal nature of edging polymer, and the corrosion prevention nature of the substrate, and found out that a performance change was also stable few during preservation and use.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-316029 (P2003-316029A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ			テーマコート	*(参考)		
G 0 3 F	7/42		G03F	7/42		2 H	096		
C11D	7/22		C11D	7/22		4 H	003		
	7/60			7/60		5 F	046		
H01L	-		H01L	21/304	647	Α			
	21/304	6 4 7		21/30	572	В			
			審査請求	未請求	請求項の数 1	OL (全 6 頁		
(21)出願番号		特願2002-120397(P2002-120397)	(71)出願丿	00000	04628				
				株式会	会社日本触媒				
(22)出顧日		平成14年4月23日(2002.4.23)	002. 4. 23) 大阪府大阪市中央区部				高麗橋4丁目1番1月		
			(72)発明者	1 山口	繁				
				大阪	存吹田市西御旅町	5番8号	株式会社		
				日本無	姓媒 内				
			(72)発明者	藤井	義一				
				大阪府	存吹田市西御旅町	5番8号	株式会社		
				日本制	岐媒内				
			(72)発明者	1 米田	淳郎				
				大阪	存吹田市西御旅町	5番8号	株式会社		
				日本無	触媒内				
					最	終頁に続			

(54) 【発明の名称】 レジスト剥離液

(57)【要約】

【課題】 本発明は、半導体回路などの製造において、基板からフォトレジストや基板上に形成された残渣を除くのに用いる新規なレジスト剥離液に関するものである。更に詳細のは、本発明は、レジスト除去性やエッチングポリマーの除去性に優れ、更に下地材質の腐食が少なく、保存安定性にも優れたレジスト剥離液を提供する。

【解決手段】炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)由来の構造単位(I)および/または、炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)以外のモノエチレン性不飽和単量体(b)の共重合体を含んでなる水溶性アニオン性官能基含有重合体を含有するレジスト剥離液を提供する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)由来の構造単位(I)および/または、炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)以外のモノエチレン性不飽和単量体(b)の共重合体を含んでなる水溶性アニオン性官能基含有重合体を含有するレジスト剥離液。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体回路などの製造において、基板からフォトレジストや基板上に形成された残渣を除くのに用いる新規なレジスト剥離液に関するものである。更に詳細には、本発明は、レジスト除去性やエッチングポリマーの除去性に優れ、更に下地材質の腐食が少なく、保存安定性にも優れたレジスト剥離液に関する。

[0002]

【従来の技術】半導体マイクロ回路を製造する場合、通 常フォトレジストを用いた加工を行う。即ち先ず下地と して絶縁層や配線層の材料となる二酸化シリコンやアル 20 ミニウム、銅等の層を基板上に形成させ、その上にフォ トレジスト層を塗布して露光、現像によりレジストパタ ーンを形成させ、次いでこれをマスクにして下地のエッ チング操作を行って、下地層に所定の回路パターンを転 写する。この後不要となったフォトレジストパターンは 取り除く必要があるが、これには、従来よりフォトレジ スト剥離液を用いて行う方法と、基板表面を酸素含有プ ラズマに暴してレジストを灰化除去する方法とがある。 このような目的に用いるレジスト剥離液として、多くの 組成物が提案されてきた。例えば、米国特許 第461 7251号に記載されたような極性溶剤とアルカノール アミンの混合物が代表例として挙げられる。しかしこの ような従来の剥離液では、下地をドライエッチングした 際にパターン側壁などに生じるエッチングポリマーを完 全に取り除くことか出来ないという問題があった。ま た、基板表面を酸素含有プラズマに暴してレジストを灰 化除去する方法(ドライエッチング法)においてもホー ル内壁に付着したエッチング後の金属酸化物残渣や、灰 化後のレジストポリマーが残る等の問題を有しており、 特に線幅の狭い微細加工になると付着物が問題となって 40 しょた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、レジストの除去性に加え、エッジングポリマーの除去性と基板の腐食防止性とを両立させ、かつ保存中や使用中に性能変化の少ない安定な剥離液を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】発明者等は、上記従来の ある。((I)と(II)の合計量は100m o 1%で問題を解決すべく鋭意検討した結果、炭素数3~6のモッカルボン酸モッエチ

ノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)由来の 構造単位(1)および/または、炭素数3~6のモノカ ルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)以外のモノ エチレン性不飽和単量体(b)の共重合体を含んでなる 水溶性アニオン性官能基含有重合体を含有するレジスト 剥離液が、高レベルのレジストの除去性に加え、エッジ ングポリマーの除去性と基板の腐食防止性とを両立さ せ、かつ保存中や使用中に性能変化の少ない安定な剥離 液を提供出来ることを見出し本発明を完成させるに至っ た。即ち、本発明は炭素数3~6のモノカルボン酸モノ エチレン性不飽和単量体(a)由来の構造単位(l) お よび/または、炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチ レン性不飽和単量体(a)以外のモノエチレン性不飽和 単量体(b)の共重合体を含んでなる水溶性アニオン性 官能基含有重合体を含有するレジスト剥離液を提供する ものである。

[0005]

【発明の実施の形態】本発明で用いる炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)由来の構造単位(I)および/または、炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)以外のモノエチレン性不飽和単量体(b)の共重合体を含んでなる水溶性アニオン性官能基含有重合体は、特に制限はないが、分子量は、500以上1000万以下である事が好ましく、1000以上5万以下がより好ましく、2500以上2万以下が、レジストの除去性の向上の目的で、最も好ましい。また、本発明で使用する水溶性アニオン性官能基含有重合体は、炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)由来の構造単位

- (I)を含有する重合体を用いる事ができるが、具体的には、炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)由来の構造単位(I)99~1m01%及び炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体(a)以外のモノエチレン性不飽和単量体
- (a) 以外のモノエチレン性不飽和単重体 (b) 由来の構造単位 (II) 1~99 mol% (但 し、(I) と(II) の合計量は100mol%である。) からなる重合体がレジストの除去性の目的で好ましい例として挙げられ、より好ましくは炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体 (a) 由来の構造単位 (I) 95~10mol%及び炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体 (a) 以外のモノエチレン性不飽和単量体 (b) 由来の構造単位 (II) 5~90mol%からなる。さらに好ましくは、炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体 (a) 由来の構造単位 (I) 90~20mol%及び炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体 (a) 以外のモノエチレン性不飽和単量体 (a) 以外のモノエチレン性不飽和単量体 (b) 由来の構造単位 (II) 10~80mol%からなる重合体である。 ((I) と(II) の合計量は100mol%で

レン性不飽和単量体(a)由来の構造単位(I)は、ア クリル酸(塩)、メタクリル酸(塩)、クロトン酸 (塩) 由来の構造単位であり、好ましくはアクリル酸 (塩)、メタクリル酸(塩)由来の構成単位であり、よ り好ましくはアクリル酸(塩)由来の構成単位である。 これら単量体は1種または2種以上含んでもよい。 【0006】アクリル酸(塩)とは、アクリル酸及び/ またはアクリル酸塩である。アクリル酸塩としては特に 限定はされないが、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸 カリウム等のアクリル酸アルカリ金属塩; アクリル酸ア ンモニウム;アクリル酸有機アミン塩等を1種または2 種以上含んでいてもよい。

【0007】炭素数3~6のモノカルボン酸モノエチレ ン性不飽和単量体(a)以外のモノエチレン性不飽和単 量体(b)由来の構造単位(II)は、以下に記載する ものを用いるのが好ましい。例えば、マレイン酸、フマ ル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等の不 飽和ジカルボン酸系単量体及び不飽和多価カルボン酸系 不飽和単量体; (メタ) アクリルアミド、 t - ブチル (メタ) アクリルアミド等のアミド系単量体; (メタ) アクリル酸エステル、スチレン、2-メチルスチレン、 酢酸ビニル等の疎水性単量体; ビニルスルホン酸、アリ ルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン 酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン 酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシ-プロバンスルホ ン酸、スルホエチル (メタ) アクリレート、スルホプロ ピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシスルホプロ ピル (メタ) アクリレート、スルホエチルマレイミド等 の不飽和スルホン酸単量体;上記不飽和ジカルボン酸系 単量体、上記不飽和多価カルボン酸系単量体または上記 不飽和スルホン酸系単量体を、1価金属、2価金属、ア ンモニア、有機アミン等で部分中和または完全中和して なる中和物;2-ヒドキシエチル(メタ)アクリレー ト、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、α -ヒドロキシアクリル酸、ビニルアルコール等の水酸基 含有不飽和単量体; ジメチルアミノエチル (メタ) アク リレート等のカチオン性単量体、(メタ)アクリロニト リル等のニトリル系単量体、(メタ)アクリルアミドメ タンホスホン酸等の含リン単量体、メチルビニルエーテ ル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル 40 類、ビニルピロリドン、また(メタ) アリルアルコール のエチレンオキシド付加物、イソプレノールのエチレン オキシド付加物等を挙げる事が出来る。これらの単量体 は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても よい。本発明の水溶性アニオン性官能基含有重合体は、 好ましくは水単独を溶媒として用いられるが、必要に応 じて親水性有機溶媒を水に適宜添加してもよい。上記親 水性有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、 メタノール、エタノール、2-プロバノール等の低級ア ルコール;ジメチルホルムアミド等のアミド類;アセト 50 い例としては、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリ

ン等のケトン類;1,4-ジオキサン等のエーテル類等 が挙げられ、これらの中から1種または2種以上適宜選 んで使用できる。親水性有機溶媒の添加割合は、水との 混合溶媒全量に対し、好ましくは20重量%以下、さら に好ましくは10重量%以下、よりさらに好ましくは5 重量%以下、最も好ましくは1重量%以下である。この 割合が20重量%を超えると、該重合体が分離及び/ま たは沈殿する恐れがある。本発明の水溶性アニオン性官 能基含有重合体は、ポリアルキレングリコールへのアク リル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有エチレン性 単量体を用いることが出来、エッジングポリマーの除去 性の向上の目的で好ましい。本発明の水溶性アニオン性 官基含有重合体は、レジストの除去性を高める目的で、 重合体の酸価が1以上が好ましく、3以上がより好まし く、5以上が更に好ましい。ここでの酸価は、重合体1 g当たりのアニオン性官能基のミリ当量で表わされる。 【0008】本発明の重合開始剤は特に限定されるもの ではないが、過酸化物などを用いることができ、例え ば、過酸化水素;過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウ 20 ム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩;2、2'-アゾビス (2-アミノジプロパン) 2塩酸塩、4,4'-アゾビ ス(4-シアノバレリン酸)、アゾビスイソブチルニト リル、2, 2'ーアゾビス(4-メトキシー2, 4-ジ メチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物;過酸化ベン ゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、過コハク酸、ジー t-ブチルパーオサイド、t-ブチルヒドロパーオサイ ド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物等が 挙げられる。これらの1種類のみであっても2種類以上 含んでいてもよい。本発明のレジスト用剥離液に添加す る水溶性アニオン性官能基含有重合体の添加量は固形対 固形の換算で、0.05重量%~70重量%が好まし く、0.1重量%~30重量%がより好ましく0.5重 量%~10重量%がより好ましい。本発明のレジスト剥 離液は、レジストの除去性の向上の目的で、有機アミン を含有することが、好ましい。好ましい有機アミンとし ては、モノエタノールアミン、3-アミノー1-プロバ ノール、4 - アミノー 1 - ブタノール、1, 2 - ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミ ノブタン、1-アミノ-2-メルカプトエタン、1-ア ミノー3ーメルカプトプロバン、1-アミノー4メルカ プトブタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテト ラミン、テトラエチレンペンタミン等を挙げることが出 来る。また、エッチングポリマーの除去性の向上の目的 で、ヒドロキシル化合物を配合することが、好ましい。 ヒドロキシル化合物としては、2-ヒドロキシ-3-ナ フトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、及び1-ヒドロキシー2ーナフトエ酸等を挙げることが出来る。 本願発明は、有機溶剤を含有することで、エッチングボ リマーの除去性の向上が可能であり、有機溶剤の好まし

ドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-プロピル-2 -ピロリドン、1-ヒイドロキシエチル-2-ピロリド ン、1-ヒドロキシプロピル-2-ピロリドン、ジメチ ルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、エチレングリ コール、グリセリン等が挙げられる。更に、錯化剤を配 合することによりレジスト剥離性を高めることもでき る。この錯化剤としては、ベンゾトリアゾール、トリル トリアゾール、チオ尿素、ベンズイミダゾール、ベンゾ フロキサン、2,1,3-ベンゾチアジアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチ 10 アジアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、7 -ヒドロキシ-5-メチル-1, 3, 4-トリアザイン ダゾリン及びメラミン等の複素環化合物を使用すること ができる。また、サリチルアルドキシム、0-フェニレ ンジアミン、m-フェニレンジアミン、カテコール及び o-アミノフェノール等を用いることもできる。これら の錯化剤の含有量は、レジスト剥離液を100部とした 場合に、0.001~2部とすることができ、0.01 ~1部、特に0.02~0.5部とすることが好まし

[0009]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明 するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでは ない。なお、「%」は「重量%」を示す。

【0010】-合成例1-

温度計、撹拌機、還流冷却器を備えたSUS316L製 反応器に、純水1800部を仕込み、攪拌下、沸騰温度 (100℃)まで昇温した。次いで攪拌下、沸騰状態の 重合反応系中に80%アクリル酸水溶液540、15% 過硫酸アンモニウム水溶液370部、35%過酸化水素 水溶液80部、純水600部をそれぞれ別個の滴下ノズ ルより滴下した。それぞれの滴下時間は、180分とし た。滴下終了後、さらに30分に渡って反応液を沸騰状 態に保持し重合を完結させた。得られた水溶性重合体の 重量平均分子量は、4800であり、分子量分布は、 2. 3であった。得られた水溶性重合体から濃縮工程と してエバポレーターを用いて、水分を留去し、固形分3 5%の水溶性アニオン性官能基含有重合体(1)を得 た。重量平均分子量および分子量分布は、ゲルパーミエ ーションクロマトグラフィーにより測定した。カラムに 40 は、東ソー株式会社製のG-3000PWXL(商品名)を用い た。移動相としては、りん酸水素二ナトリウム12水和 物34.5gおよびりん酸二水素ナトリウム2水和物4 6.2gに純水を加えて全量を5000gとし、その後 45μmのメンブランフィルターでろ過した水溶液 を用いた。

【0011】-合成例2-

温度計、撹拌機、還流冷却器を備えたSUS316L製 反応器に、純水250部を仕込み、攪拌下、沸騰温度 (100℃)まで昇温した。次いで攪拌下、沸騰状態の 50 オン性官能基含有重合体(5)を得た。

重合反応系中に80%アクリル酸水溶液540部、イソ プレノールEO25モル付加物 100部、15%過硫 酸ナトリウム水溶液640部、、35%過酸化水素水溶 液80部をそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。そ れぞれの滴下時間は、180分とした。滴下終了後、さ らに30分に渡って反応液を沸騰状態に保持し重合を完 結させ、固形分35%の水溶性アニオン性官能基含有重 合体(2)を得た。得られた水溶性重合体の重量平均分 子量は、5000であり、分子量分布は、2.5であっ た。合成例1と同様に分析を行った。

【0012】-合成例3-

温度計、撹拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応器 に、純水1800部を仕込み、攪拌下、沸騰温度(10 0℃)まで昇温した。次いで攪拌下、沸騰状態の重合反 応系中に80%アクリル酸水溶液540部、無水マレイ ン酸 100部、イソプレノールEO 25モル付加物 100部、15%過硫酸アンモニウム水溶液320 部、35%過酸化水素水溶液80部、純水600部をそ れぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。それぞれの滴下 20 時間は、180分とした。滴下終了後、さらに30分に 渡って反応液を沸騰状態に保持し重合を完結させ水溶性 アニオン性官能基含有重合体(3)を得た。得られた水 溶性アニオン性官能基含有重合体(3)の重量平均分子 量は、4300であり、分子量分布は、2.3であっ

【0013】-合成例4-

温度計、撹拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラ ス製反応器に、平均分子量1000のポリエチレングリ コール200重量部、マレイン酸44重量部を仕込ん で、窒素気流下、加熱して溶融させ、撹拌下で145℃ まで昇温した。次に、温度を145~147℃に保ちな がら、アクリル酸100重量部、ジーt-ブチルパーオ キサイド5.5重量部を別々に、1時間にわたって連続 的に滴下し、その後20分間撹拌を続けた。冷却後、投 入したアクリル酸およびマレイン酸の完全中和量の水酸 化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、撹拌下還流 温度で1時間加熱して、水溶性アニオン性官能基含有重 合体(4)を得た。

【0014】-合成例5-

合成例4と同様の反応器に、平均分子量5000のモノ メトキシポリエチレングリコール200重量部、マレイ ン酸22重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融 させ、撹拌下で130℃まで昇温した。次に、温度を1 30~132℃に保ちながら、アクリル酸100重量 部、ジーt-ブチルパーオキサイド5重量部を別々に、 1時間にわたって連続的に滴下し、その後80分撹拌を 続けた。冷却後、投入したアクリル酸およびマレイン酸 の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液) を加え、撹拌下還流温度で1時間加熱して、水溶性アニ

7

【0015】-合成例6-

合成例4と同様の反応器に、平均分子量1000のフェノキシボリエチレングリコール200重量部、マレイン酸22重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融させ、撹拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145~147℃に保ちながら、アクリル酸50重量部、ジーセーブチルパーオキサイド2.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後20分間撹拌を続けた。冷却後、投入したアクリル酸およびマレイン酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、撹拌下還流温度で1時間加熱して、水溶性アニオン性官能基含有重合体(6)を得た。

【0016】(実施例1)シリコンウエハー上にスパッ ター装置を用いてA1-Si-Cu合金の皮膜を形成させた。富 士ハントエレクトロニクステクノロジー社のボジ型フォ トレジスト、FH-6400を1μmの厚みでこの上に塗 布し、通常の方法によって、縮小投影露光装置を使いう インアンドスペースパターンのレジスト像をマスクに、 基板のAI-Si-Cu皮膜を反応性エッチング装置でエッチン グした。次いで不要となったレジスト膜を、酸素プラズ 20 マを使ったレジストアッシング装置でその厚みのやく8 0%が除かれるまで灰化除去した。次に本発明になる各 剥離液(表-1に記載のあ試料1~6)を40℃~80 ℃に加温し、その中にこのウエハーを浸漬して残ったレ ジスト膜を剥離除去した。更に流下する純水でウエハー 表面を走査電子顕微鏡で観察し、レジスト残りの有無 (レジスト除去性)、A1-Si-Cuパターンが腐食を受けて 細った程度(下地の腐食程度)を記録した。また、液の*

* 保存安定性を室温で1ヶ月間密閉容器中に保存した時の レジスト及びエッチングポリマー除去性能変化により調 査した。さらにTiに対する腐食性を70℃に加熱した剥 離液試料に、第1層にTi層を有する基板を20分間浸漬 し、処理後の試料中のTi含有量の増加量及び表面の腐食 状態の変化を観察することにより調査した。なお、Ti含 有量の測定は原子吸光、表面状態の観察は、SEM(走査 電顕) により実施した。評価基準を下記に示す。 レジス ト除去性は、レジストが完全に剥離した場合を◎、わず 10 かにレジスト剥離残りがある場合を○、剥離残りがあ り、実用上問題がある場合を△、レジストが全く除去さ れていない場合を×とした。残渣除去性は、残渣なしを ◎、残渣が僅かにある場合を○、残渣があり実用上問題 がある場合を△、残渣が全く除去されていない場合を× とした。下地の腐食程度は、腐食なしを◎、腐食が僅か にある場合を○、腐食があり、実用上問題がある場合を △、ひどい腐食がある場合を×とした。液の保存安定性 は、性能に全く変化が認められなかった場合を◎、除去 性または腐食が僅かに劣化した場合を△、ひどい腐食が ある場合を×とした。Tiに対する腐食性は浸漬前後で試 料中のTi含量に差が無く、Ti溶出が認められず、基板表 面に腐食が見られない場合を〇、試料中のTi含量が増 え、Ti溶出があり、且つ基板表面に腐食の痕跡が見られ る場合を△、試料中のTi含量が大きく増加し、Ti溶出が 多く、且つ表面に腐食の痕跡が著しい場合を×とした。 結果を表一1に示す。

[0017]

【表1】

	剥離液組成	(重量%)	評価結果	評価結果							
試 料 No	水溶性7二 少性官能基 含有重合 体	有機アミン	水	とも* ロキシ化 合物	有機 溶剤	レシ, ソナ隊 去性	エッチンク* ポリマー除 去性 70℃	除去可能な下 限温度	下地基 板の腐 食程度	保存安定性	Tiの 腐食程度
1	(1) 5	MEA 5 PA 5	DIW 20	HNA 5	NMP 6	60 ©	0	35	0	0	0
2	(2) 5	MEA 5 TETA 5	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 0	٥	35	0	0	0
3	(3) 5	PA 10	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 0	0	37	0	0	0
4	(4) 5	MEA 10	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 0	0	33	0	Ŏ	0
5	(5) 5	MEA 10	DIW 20	HNA 5	NMP 6	0 0	0	35	٥	Ö	ŏ –
6	(6) 5	MEA 10	DIW 20	HNA 1	NMP 6	0 🛇	0	35	0	ñ	$\tilde{\overline{}}$

MEA : モノエタノールアミン

PA: 3.アミノ.1-プロパノールアミン

TETA: トリエチレンテトラミン

DIW : 脱イオン水

HNA : 2 - th' 中シ- 3 - ナフトI酸

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

【0018】(比較例)表2に記載の剥離液を使用した以外は、実施例1と全く同様にして試験を行った。結果を表2に記載した。

[0019]

【表2】

Δ

評価結果

去性

0

レシ、スト除 エッチング

**リマ-除

45

去性

0

0

DIW 25

9

水

	10		
除 去 可 能 な 下 限温度	下地基 板の腐 食程度	保存安定性	Tiの 腐食程度
43	0	Δ	Δ

Δ

MEA : モノエタノールアミン PA : 3-アミノ-1-プロパノールアミン

DIW 25 HNA 5

とト ロキシ化 有機

溶剤

NMP 60

NMP 60

合物

HNA 5

TETA : トリエチレンテトラミン DIW : 脱イオン水

HNA : 2 - th' ロキシー 3 - ナフトエ酸 NMP : N-メチル-2-ピロリドン

剥離液組成 (重量%)

MEA 5

PA 5 MEA 5

TETA 5

試 水溶性アニオ 有機アミン

料 /性官能基

No 含有重合

なし

1

2 なし

[0020]

* と基板の腐食防止性とを両立させ、かつ保存中や使用中

[発明の効果] 本発明のレジスト剥離液が、高レベルの に性能変化も少なく安定であることを見出した。

レジストの除去性に加え、エッジングポリマーの除去性*

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H096 AA25 LA03

4H003 BA12 DA15 EB07 EB14 EB30

ED02 ED31 FA04

5F046 MA02